

3/7/7

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012744544

WPI Acc No: 1999-550661/ **199946**

**Crosslinking sulfonated polymers by contact with a crosslinking agent
allowing reaction between two sulphonyl groups on adjacent chains to give
ion exchange polymers**

Patent Assignee: HYDRO-QUEBEC (HYDR-N); ARMAND M (ARMA-I); MICHOT C (MICH-I)

Inventor: ARMAND M; MICHOT C

Number of Countries: 021 Number of Patents: 009

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
WO 9938897	A1	19990805	WO 99CA78	A	19990129	199946 B
CA 2228467	A1	19990730	CA 2228467	A	19980130	200003
EP 973809	A1	20000126	EP 99902478	A	19990129	200010
			WO 99CA78	A	19990129	
CA 2236197	A1	19991028	CA 2236197	A	19980428	200014
JP 2001522401	W	20011113	JP 99538749	A	19990129	200204
			WO 99CA78	A	19990129	
US 20020002240	A1	20020103	US 99390648	A	19990907	200207
			US 2001906702	A	20010718	
US 20020091201	A1	20020711	US 99390648	A	19990907	200248
			US 200294047	A	20020308	
US 6649703	B2	20031118	WO 99CA78	A	19990129	200376
			US 99390648	A	19990907	
			US 200294047	A	20020308	
US 6670424	B1	20031230	US 99390648	A	19990907	200402

Priority Applications (No Type Date): CA 2236197 A 19980428; CA 2228467 A 19980130

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

WO 9938897 A1 F 42 C08F-008/44

Designated States (National): CA JP US

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

CA 2228467 A1 E B01J-039/18

EP 973809 A1 F C08F-008/44 Based on patent WO 9938897

Designated States (Regional): DE FR GB IT

CA 2236197 A1 E C08J-005/22

JP 2001522401 W 32 C08F-008/44 Based on patent WO 9938897

US 20020002240 A1 C08F-008/00 Cont of application US 99390648

US 20020091201 A1 C08F-114/18 Div ex application US 99390648
US 6649703 B2 C08F-008/34 Cont of application WO 99CA78
Div ex application US 99390648
US 6670424 B1 C08F-008/42

Abstract (Basic): **WO 9938897 A1**

NOVELTY - Process for crosslinking sulfonated polymers using a crosslinking agent which permits reaction between two sulphonyl groups on adjacent polymer chains.

DETAILED DESCRIPTION - Process for crosslinking sulphonyl groups in a sulfonated polymer in which at least part of the crosslinking bonds carry an ionic charge, comprises contacting the polymer with a crosslinking agent which permits reaction between two sulphonyl groups situated on adjacent polymer chains to form the crosslinking bonds.

USE - The crosslinked polymers are especially useful in the form of membranes, used e.g. in electrochemical cells in which a membrane of the crosslinked polymer is used as solid electrolyte; in fuel cells, cells for electrolysis of water, chlorine-NaOH cells, electrochemical cells of recovery of salts or acid, or ozone-producing cells; for electrodialysis; as separator in electrochemical processes for the preparation of organic or inorganic compounds, as separator between an aqueous phase and an inorganic phase; or as a catalyst in Diels-Alder addition processes, aldol condensations, cationic polymerisation reactions, esterification reactions, and acetal formation reactions.

ADVANTAGE - Polymers can be made giving membranes with a high charge density, high conductivity, low solubility and low tendency to swelling.

pp; 42 DwgNo 0/0

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08F 8/44, C08G 81/00, 85/00, C08J 5/22	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/38897 (43) Date de publication internationale: 5 août 1999 (05.08.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/CA99/00078 (22) Date de dépôt international: 29 janvier 1999 (29.01.99) (30) Données relatives à la priorité: 2,228,467 30 janvier 1998 (30.01.98) CA 2,236,197 28 avril 1998 (28.04.98) CA (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): HYDRO-QUEBEC [CA/CA]; 75, boulevard René-Lévesque ouest, Montréal, Québec H2Z 1A4 (CA). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): MICHOT, Christophe [FR/FR]; 8, rue Nicolas Chorier, F-38000 Grenoble (FR). ARMAND, Michel [FR/FR]; 2965, rue Fendall, Montréal, Québec H3T 1N2 (CA). (74) Mandataires: NADEAU, François etc.; Swabey Ogilvy Renault, Bureau 1600, 1981, avenue McGill College, Montréal, Québec H3A 2Y3 (CA).		(81) Etats désignés: CA, JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.</i>
(54) Title: CROSS-LINKED SULPHONATED POLYMERS AND METHOD FOR PREPARING SAME (54) Titre: POLYMERES SULFONES RETICULES ET LEUR PROCEDE DE PREPARATION (57) Abstract <p>The invention concerns cross-linked sulphonated polymers, optionally perfluorinated, and the method for preparing them. When they are moulded in the form of membranes, said polymers are useful in electrochemical cells, in a chlorine-sodium electrolysis process, as separator in an electrochemical preparation of organic and inorganic compounds, as separator between an aqueous phase and an organic phase, or as catalyst for Diels-Alder additions, Friedel-Craft reactions, aldol condensations, cationic polymerisation, esterification, and acetal formation.</p> (57) Abrégé <p>La présente invention concerne des polymères sulfonés réticulés, éventuellement perfluorés, et leur procédé de préparation. Lorsque moulés sous forme de membranes, les polymères sont utiles dans les cellules électrochimiques, dans un procédé d'électrolyse chlore-soude, comme séparateur dans une préparation électrochimique de composés organiques et inorganiques, comme séparateur entre une phase aqueuse et une phase organique, ou comme catalyseur pour les additions Diels-Alder, les réactions Friedel-Craft, les condensations aldol, la polymérisation cationique, les estérifications, et la formation d'acétals.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroon	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

TITRE

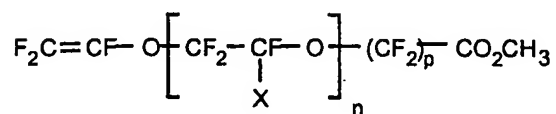
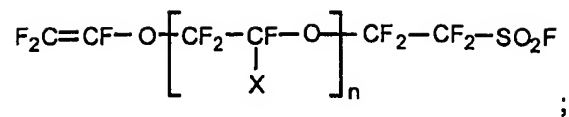
Polymères sulfonés réticulés et leur procédé de préparation

DOMAINE DE L'INVENTION

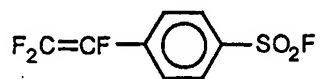
5 La présente invention concerne les résines échangeuses d'ions de type cationique, en particulier sous forme membranes, préférablement partiellement ou totalement fluorées, leur applications, en particulier dans les applications électrochimiques comme les piles à combustibles, les procédés chlore-soude, l'électrodialyse, la production d'ozone, les capteurs, de même que toute autre application
10 liée à la dissociation des centres anioniques fixés sur la membrane, tels que la catalyse hétérogène en chimie organique.

ART ANTÉRIEUR

 À cause de leur inertie chimique, les membranes échangeuses d'ions
15 partiellement ou totalement fluorées sont habituellement choisies dans des procédés chlore-soude ou des piles à combustible consommant de l'hydrogène ou du méthanol. De telles membranes sont disponibles commercialement sous des appellations telles que Nafion™, Flemion™, Dow™. D'autres membranes similaires sont proposées par Ballard Inc. dans la demande WO 97/25369, qui décrit des copolymères de tétrafluoroéthylène et
20 de perfluorovinyléthers ou trifluorovinylstyrène. Les monomères actifs à partir desquels ces copolymères sont obtenus portent des fonctions chimiques qui sont des précurseurs de groupements ioniques de type sulfonate ou carboxylate. Des exemples de ces précurseurs sont:



ou



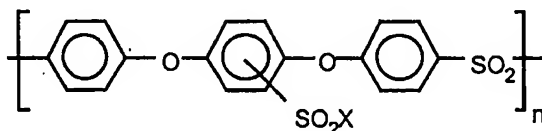
5 dans lesquels

- X est F, Cl or CF_3 ;

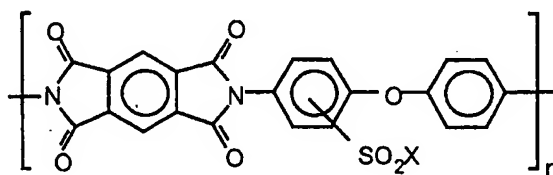
- n est 0 à 10 inclusivement; et

- p est 1 ou 2;

10 Les polymères aromatiques de type polyimide ou polyéther sulfone sulfoné ont aussi été envisagés, par exemple



ou



15

Une fois obtenu, le copolymère contenant les précurseurs précités est moulé, par exemple sous forme de feuilles, puis converti sous forme ionique par hydrolyse pour donner des espèces de type sulfonate ou carboxylate. Le cation associé aux anions

sulfonate et carboxylate inclut le proton, le cation d'un métal alcalin (Li^+ , Na^+ , K^+); le cation d'un métal alcalino-terreux (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}); le cation d'un métal de transition (Zn^{2+} , Cu^{2+}); Al^{3+} ; Fe^{3+} ; le cation d'une terre rare (Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+}); un cation organique du type "onium", tels que oxonium, ammonium, pyridinium, guanidinium, amidinium, sulfonium, phosphonium, ces cations organiques étant optionnellement substitués par un ou plusieurs radicaux organiques; un cation organométallique tel que les métallocénium, arène-métallocénium, alkylsilyle, alkylgermanyle ou alkylétain.

De telles membranes comportent cependant plusieurs désavantages importants.

10 A) Bien que les copolymères formant la membrane soient insolubles dans leur forme ionique, la membrane n'a pas une bonne stabilité dimensionnelle et gonfle de façon significative dans l'eau ou les solvants polaires. Ces copolymères forment des micelles inversées uniquement lorsque chauffés à haute température dans un mélange spécifique eau-alcool, qui, après évaporation, permet de produire un film. Toutefois, ce film
15 régénéré sous forme solide n'a pas de bonnes propriétés mécaniques.

B) Le tétrafluoroéthylène (TFE) est un produit dont la manipulation est très risquée, car sa polymérisation s'effectue sous pression et peut causer des réactions non contrôlée, particulièrement en présence d'oxygène. À cause de la différence de point d'ébullition entre les 2 monomères formant le copolymère et leur différence de polarité, il est difficile
20 d'obtenir un copolymère statistique correspondant au taux d'addition de chaque monomère.

C) Les groupements ioniques en forte concentration sur la chaîne auraient tendance à causer la solubilisation du copolymère. Afin de prévenir ce phénomène, la concentration de groupements ioniques est gardée à un faible taux en ajoutant une importante fraction

molaire de monomères de TFE et/ou en augmentant la longueur des chaînes secondaires ($n > 1$), avec pour résultat que la concentration de groupements d'ions échangeables est de moins de 1 milliéquivalent par gramme. Conséquemment, la conductivité est relativement faible et très sensible au contenu d'eau dans la membrane, particulièrement

5 lorsque cette dernière est acidifiée pour des applications dans une pile à combustible.

D) La pénétration du méthanol et de l'oxygène à travers la membrane est élevée, puisque la portion perfluorocarbonée du polymère permet une diffusion facile des espèces moléculaires, qui vont réagir chimiquement à l'électrode opposée et causer une perte d'efficacité faradaïque, principalement dans les piles à combustible de méthanol.

10

Les systèmes non fluorés tels que les polyimides sulfonés ou les polyéthers sulfones sulfonés présentent les mêmes inconvénients puisqu'il faut faire un compromis entre la densité de charge, donc la conductivité, et la solubilité ou le gonflement excessif.

15 SOMMAIRE DE L'INVENTION

La présente invention concerne un polymère sulfoné comprenant une fraction ou la totalité des groupements sulfonyles réticulés, et dans lequel au moins une fraction des liaisons de réticulation porte une charge ionique. Plus spécifiquement, les liaisons de réticulation sont du type:

20 $P-SO_2-Y(M^+)-SO_2-P'$

$P-SO_2(M^+)Y-SO_2-(Q-SO_2)_rY(M^+)SO_2-P'$

dans lesquelles

- P et P' sont identiques ou différents et font partie d'une chaîne polymère;

- Y comprend N ou CR dans lequel R comprend H, CN, F, SO_2R^3 , C_{1-20} alkyle substitué ou non-substitué; C_{1-20} aryle substitué ou non-substitué; C_{1-20} alkylène substitué ou non-substitué, dans lesquels le substituant comprend un ou plusieurs halogènes, et dans lesquels la chaîne comprend un ou plusieurs substituants F, SO_2R , aza, oxa, thia ou dioxathia;

R^3 comprend F, C_{1-20} alkyle substitué ou non-substitué; C_{1-20} aryle substitué ou non-substitué; C_{1-20} alkylène substitué ou non-substitué, dans lesquels le substituant comprend un ou plusieurs halogènes;

M^+ comprend un cation inorganique ou organique;

10 Q comprend un radical divalent C_{1-20} alkyle, C_{1-20} oxaalkyle, C_{1-20} azaalkyle, C_{1-20} thiaalkyle, C_{1-20} aryle ou C_{1-20} alkylaryle, chacun pouvant être optionnellement substitué par un ou plusieurs halogènes, et dans lesquels la chaîne comprend un ou plusieurs substituants oxa, aza ou thia; et

r est 0 ou 1.

15

Dans un mode de réalisation préférentiel, M^+ comprend le proton, le cation d'un métal, un cation organométallique ou un cation organique, ces derniers étant optionnellement substitués par un ou plusieurs radicaux organiques comprenant:

- le proton, les radicaux alkyles, alkényles, oxaalkyles, oxaalkényles, azaalkyles, azaalkényles, thiaalkyles, thiaalkényles, dialkylazo, silaalkyles optionnellement hydrolysables, silaalkényles optionnellement hydrolysables, lesdits radicaux pouvant être linéaires, ramifiés ou cycliques et comprenant de 1 à 18 atomes de carbone;

- les radicaux cycliques ou hétérocycliques aliphatiques de 4 à 26 atomes de carbone comprenant optionnellement au moins une chaîne latérale comprenant un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'azote, l'oxygène ou le soufre;
 - les aryles, arylalkyles, alkylaryles et alkénylaryles de 5 à 26 atomes de carbone
- 5 comprenant optionnellement un ou plusieurs hétéroatomes dans le noyau aromatique ou dans un substituant.

Le métal comprend préférentiellement un métal alcalin, un métal alcalino-terreux, une terre rare ou un métal de transition; le cation organométallique comprend un

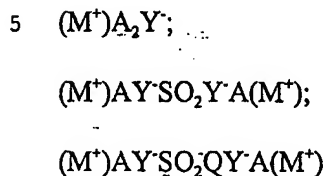
10 métallocénium, un arène-métallocénium, un alkylsilyle, un alkylgermanyle ou un alkylétain, et le cation organique comprend un groupement $R''O^+$ (onium), NR''' (ammonium), $R''C(NHR'')_2^+$ (amidinium), $C(NHR'')_3^+$ (guanidinium), $C_5R''N^+$ (pyridinium), $C_3R''N_2^+$ (imidazolium), $C_2R''N_3^+$ (triazolium), $C_3R''N_2^+$ (imidazolinium), SR''' (sulfonium), PR''' (phosphonium), IR''' (iodonium), $(C_6R'')_3C^+$ (carbonium), dans lesquels R''

15 est défini comme un radical organique tel que défini précédemment, et lorsqu'un cation organique comporte au moins deux radicaux R'' différents de H, ces radicaux peuvent former ensemble un cycle aromatique ou non, englobant éventuellement le centre portant la charge cationique.

20 Dans un autre aspect préférentiel le radical divalent Q et le polymère sulfoné sont partiellement ou totalement fluorés.

La présente invention comprend en outre un procédé de réticulation de groupements sulfonyles d'un polymère sulfoné dans lequel au moins une fraction des

liaisons de réticulation porte une charge ionique, le procédé comprenant la mise en contact du polymère avec un agent de réticulation permettant la réaction entre 2 groupements sulfonyles provenant de chaînes polymères adjacentes, pour former lesdites liaisons de réticulation. Les agent de réticulations préférentiels sont de formule:



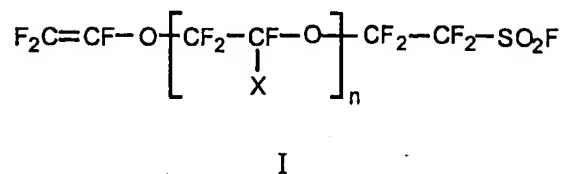
dans lesquels Y, Q et M sont tels que définis précédemment, et A comprend $Si(R')_3$, $Ge(R')_3$ ou $Sn(R')_3$ dans lesquels R' est C_{1-18} alkyle;

10

DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION

Il est bien connu que les polymères perfluorés ne peuvent habituellement pas être réticulés par des techniques conventionnelles utilisées pour les polymères non fluorés du fait de l'élimination facile de l'ion fluorure et de l'encombrement stérique des chaînes perfluorées. Cependant, la présente invention décrit une nouvelle technique générale pour
15 créer des réticulations, i.e., des liens, entre les groupements sulfonyles attachés aux chaînes polymères adjacentes, incluant ceux ayant un squelette perfluoré, par exemple, ceux dérivés du monomère (I) et ses copolymères:

20



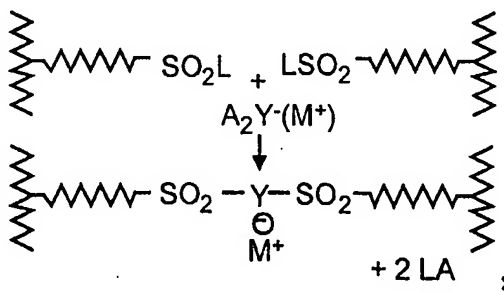
Avantageusement, la réticulation peut être réalisée alors que le polymère

est sous forme de précurseur polymère non ionique, mais après avoir été moulé sous la forme désirée. Il en résulte donc un matériau beaucoup plus résistant mécaniquement.

La présente invention concerne également le moulage du polymère réticulé sous forme de membrane ou de fibres creuse (ci-après "membranes") pour utilisation dans une pile à combustible, électrolyseur dans l'eau, un procédé chlore-soude, l'électrosynthèse, le traitement d'eau et la production d'ozone. L'utilisation des polymères réticulés comme catalyseurs de certaines réactions chimiques, grâce à la forte dissociation des groupements ioniques introduits par la technique de réticulation et l'insolubilité de la chaîne polymère, fait aussi partie de l'invention.

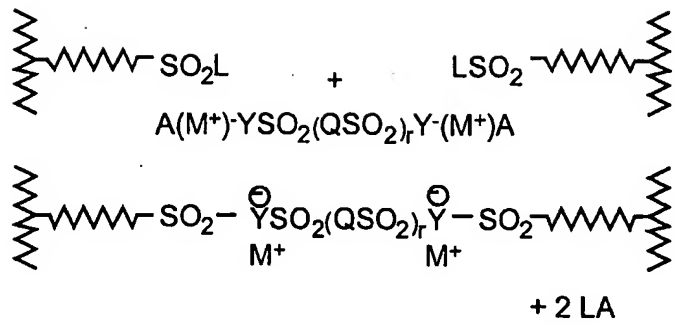
10

La création de réticulations stables se fait par l'entremise d'une réaction entre deux groupements $-\text{SO}_2\text{Y}$ provenant de chaînes polymères adjacentes. La réaction est initiée par un agent de réticulation, et permet la formation de dérivés selon les formules suivantes:



15

ou



dans lesquelles r, M, Y et Q sont tels que définis précédemment;

- A comprend M, Si(R')₃, Ge(R')₃ ou Sn(R')₃ dans lesquels R' est C₁₋₁₈ alkyle; et
 - L comprend un groupement labile tels que qu'un halogène (F, Cl, Br), un hétérocycle
- 5 électrophile N-imidazolyl ou N-triazolyl, R²SO₃ dans lequel R² est un radical organique tel que défini précédemment.

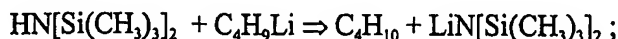
Le cation M⁺ peut lui-même être solvatoé ou complexé pour augmenter sa solubilité et/ou sa réactivité. Par exemple, si M est un proton, ce dernier peut être

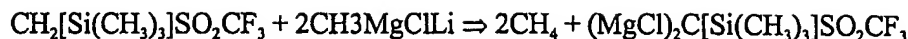
10 complexé à l'aide d'une base tertiaire ayant un fort caractère nucléophile, tel que la triéthylamine, la diméthylaminopyridine, le 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane, ou sous forme de radical tertibutyle qui se sépare aisément en proton et CH₂=C(CH₃)₃. Si M est un ion métallique, ce dernier peut être solvatoé par les dialcyléthers d'oligo-éthylène glycols, ou oligo-éthylènediamines méthylés.

15

Dans une variante, l'agent de réticulation A₂Y(M⁺) peut être formé *in situ* en présence d'une base forte, par exemple un organométallique ou un dialcyle amine métallique tel que le diisopropylamide-lithium réagissent sur les protons labiles liés au radical Y de la façon suivante:

20





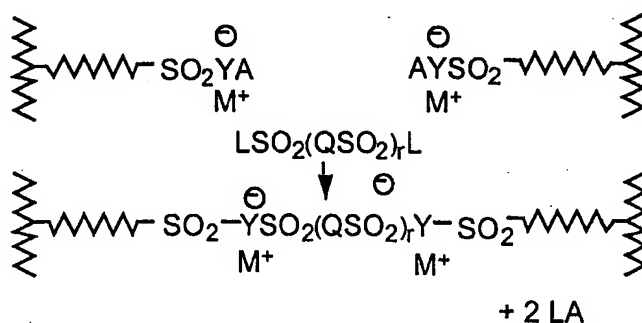
Les agents de réticulation organométalliques préférentiels incluent les organo-lithium, organo-magnésium ou organo-aluminium, qui servent également de source de
 5 carbone lorsque $\text{Y} = \text{CR}$, et les amides et nitrure métalliques comme source d'azote lorsque $\text{Y} = \text{N}$.

Un avantage de la présente invention est que les agents de réticulation créent des espèces chargées négativement qui sont attachées aux groupements sulfonyles des
 10 polymères et utilisées comme pont entre les chaînes polymères adjacentes. Il est bien connu que les groupements sulfonylimides et les groupements di- ou trisulfonylméthane sont des électrolytes forts dans la plupart des milieux, et en ce sens, la réaction de réticulation, en plus d'améliorer les propriétés mécaniques, n'a pas d'effet néfaste sur la conductivité. De fait, cette dernière est souvent augmentée.

15

Les composés suivants sont des exemples d'agents de réticulation ionogènes préférentiels, i.e., générateur de groupements ioniques, lorsque L est sur la chaîne polymère: Li_3N ; C_3Al_4 ; $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NLi}$ (ou Na ou K); $\text{NH}_3 + 3 \text{ DABCO}$; $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{C}[(\text{CH}_3)_3\text{Si}][\text{Li}(\text{TMEDA})]_2$; $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2 + 3 \text{ TEA}$; $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{NH}_2 + 4 \text{ TEA}$;
 20 $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}](\text{Li})\text{N}_2\text{SO}_2$; $[(\text{TMEDA})(\text{Mg})\text{N}]_2\text{SO}_2$; CH_3Li ; $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$; NH_2Li (ou Na ou K); $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3](\text{Li})\text{NSO}_2]_2\text{CF}_2$; $[\text{Li}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]\text{NSO}_2\text{CF}_2]_2\text{CF}_2$; $[(\text{Li})\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{NSO}_2\text{CF}_2]$; et $[\text{Li}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]\text{NSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2]_2\text{O}$, dans lesquels TEA : triéthylamine ; TMEDA : N,N,N',N' tétraméthyléthylène diamine ; DABCO = 1,4-diazabicyclo-[2,2,2]-octane.

Alternativement, la réaction de réticulation peut avoir lieu lorsque le groupement Y est déjà sur le précurseur du polymère, par exemple dans le cas d'une amide substituée. Dans ce cas, le schéma général est le suivant :



5

Les composés suivants sont des exemples d'agents de réticulation ionogènes préférentiels lorsque L est sur le réactif: $\text{SO}_2\text{Cl}_2 + 3 \text{ DABCO}$; $\text{SO}_2(\text{imidazole})_2$; $[\text{FSO}_2\text{CF}_2]_2 + 3 \text{ TEA}$; $(\text{ClSO}_2\text{CF}_2)\text{CF}_2 + 3 \text{ DABCO}$ et $(\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{O} + 3 \text{ DABCO}$.

La réaction de réticulation peut impliquer la totalité des groupements sulfonyles, ou seulement une fraction de ceux-ci. Les réactifs de réticulation peuvent être ajoutés ou utilisés selon différentes techniques bien connues de la personne du métier. Avantageusement, le polymère est moulé sous la forme désirée avant la réticulation, par exemple sous forme de membrane ou de fibre creuse, et le matériau est immergé ou recouvert d'une solution de l'agent de réticulation dans un ou plusieurs solvants favorisant la réaction de couplage. Les solvants préférentiels sont les polyhalocarbures, le tétrahydrofuranne (THF), les glymes, les alkylamides tertiaires tels que le diméthylformamide, le N-méthylpyrrolidone, la tétraméthylurée et ses analogues cycliques, les N-alkylimidazoles, et les tétraalkylsulfamides. Le degré de réticulation désiré peut être contrôlé par différents facteurs, tels que le temps d'immersion dans le

solvant contenant l'agent de réticulation, la température du solvant, la concentration d'agent de réticulation dans le solvant, ou une combinaison de ces facteurs. De préférence, ces paramètres sont ajustés de manière à produire les propriétés désirées dans un temps relativement court variant entre quelques secondes à un dizaine d'heures, et les
5 températures sont choisies comme compatibles avec les solvants usuels, de -10°C à 250°C . À titre de comparaison, l'hydrolyse d'une membrane Nafion® prend plus de 24 h pour les épaisseurs habituelles.

Alternativement, un latex du polymère à mouler est mélangé préférentiellement en
10 présence de fluides n'étant pas des solvants, tel que les hydrocarbures ordinaires ou fluorés, avec l'agent de réticulation sous forme solide et le mélange est pressé ou calandré à chaud. Cette technique s'applique avantageusement aux membranes minces, et permettent d'obtenir une haute productivité même s'il est possible que la membrane résultante soit moins homogène. Des agents de renforcement tels que des agents de
15 remplissage, organiques ou inorganiques, comme des poudres, des fibres ou filaments tissés ou non, peuvent être ajoutés aux polymères avant la réaction de réticulation pour en renforcer la structure. De même, des agents permettant de créer un porosité ("porophores") peuvent être incorporés lorsqu'il est souhaitable d'augmenter les surfaces d'échange avec les fluides extérieurs (cas de la catalyse).

20

Si seulement une fraction des liens faisant le pont entre les chaînes polymères sont requis, les groupements SO_2Y restants peuvent être hydrolysés de façon conventionnelle sous forme de sulfonate par hydrolyse alcaline. Alternativement, dans un mode de réalisation préférentiel, le groupement sulfonate $-\text{SO}_3\text{M}^+$ et les groupements non

réticulés $-\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{R}_f\text{M}^+$ ou $-\text{SO}_2\text{C(R)}\text{SO}_2\text{R}_f\text{M}^+$ dans lequel R_f comprend un radical organique préférablement halogéné, particulièrement fluoré, peuvent être obtenus dans les mêmes conditions que lors des réactions de réticulation à partir d'agents ionogènes non réticulants tels que $\text{M}[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]$, $\text{M}[(\text{CH}_3)_3\text{SiNSO}_2\text{R}_f]$ ou $\text{M}[(\text{CH}_3)_3\text{SiC(R)}\text{SO}_2\text{R}_f]$, ou
5 tout autre agent capable d'introduire les groupements $-\text{NSO}_2\text{R}_f$ ou $\text{C(R)}\text{SO}_2\text{R}_f$ en substitution de Y. Il peut être avantageux de traiter la membrane de façon séquentielle avec l'agent de réticulation, et ensuite avec l'agent ionogène non réticulant. Alternativement, l'agent de réticulation et l'agent ionogène non réticulant sont mélangés et dissous dans un solvant en concentrations prédéterminées, de sorte qu'ils réagissent
10 simultanément.

Le polymère réticulé obtenu selon le procédé de la présente invention peut être facilement séparé des produits secondaires de la réaction, qui sont soit volatiles, comme le $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ ou $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$. Alternativement, le polymère réticulé peut être lavé à l'aide
15 d'un solvant approprié comme l'eau ou un solvant organique dans lequel il est insoluble. En outre, des techniques classiques bien connues de la personne du métier, comme par exemple l'échange d'ions ou l'électrophorèse, peuvent être utilisées pour changer le cation M^+ obtenu dans la réaction de réticulation et/ou venant du l'agent ionogène non réticulant par le cation désiré pour l'application finale.

20

Les exemples suivants sont fournies afin d'illustrer l'invention, et ne doivent en aucun temps être considérés comme en limitant la portée.

Exemple 1

15 g de polyéthersulfone sous forme de poudre sont sulfonés par 11 g d'acide chlorosulfonique dans 75 ml de 1,2-dichloroéthane. La concentration des groupements sulfoniques atteint 0.47 unités SO_3H par noyau aromatique. Les groupements SO_3H sont transformés en groupements SO_2Cl par action d'un excès de chlorure de chloro-
5 diméthylaminium dans le DMF. Le polymère sous forme de poudre est filtré puis lavé par de l'acétonitrile anhydre et séché sous vide. Sous atmosphère anhydre, le polymère sous forme chlorosulfonée est mis en forme de film par pressage et calandrage à 150°C . Un film de 50 microns d'épaisseur est découpé en carrés de 4 cm de côté et immergé dans une solution de 0.6 g du dérivé lithié de l'hexaméthyl-disilazane $\text{Li}[\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_2]$ dans 50
10 ml de diméthyléthylèneurée (DMEU). Le polymère est traité dans ces conditions pendant 1 heure à 110°C sous atmosphère d'argon sec. La membrane est retirée du milieu réactionnel, rincée au THF et traitée par un excès de triméthylsilanoate de lithium (1 g) dans 50 ml de 1,2-diméthoxyéthane sous argon pendant 24 heures à 25°C . La membrane est rincée plusieurs fois à l'eau distillée et les ions métalliques sont échangés par des
15 protons dans un extracteur de type Soxhlet par une solution d'acide chlorhydrique à la concentration azéotropique dans l'eau (i.e., 20.2% en poids). La membrane ainsi obtenue a une conductivité supérieure à 10^{-3} Scm^{-1} à 25°C et 95% d'humidité relative. 24% des groupements sulfonyles sont engagés dans la formation de ponts imidures et la membrane ne présente pas de variations de dimensions appréciables dans les différent solvants testés,
20 en l'occurrence eau, méthanol, éthanol, acétonitrile et carbonate de propylène.

Exemple 2

Une membrane commerciale de Nafion 117® de $175 \mu\text{m}$ d'épaisseur sous forme de sel de lithium est séchée et découpée en lanières de 4 cm x 10 cm de côté. La

membrane enroulée en spirale est traitée par 2 g de diméthylaminotrifluorure de soufre $(\text{CH}_3)_2\text{NSF}_3$ dans 50 ml de THF au reflux puis rincée. Le polymère contenant maintenant les groupements sulfonés sous forme SO_2F est immergé dans une solution de 60 mg de sel de sodium de l'héxaméthylidisilazane dans 20 ml de diglyme anhydre et porté au reflux

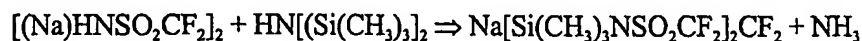
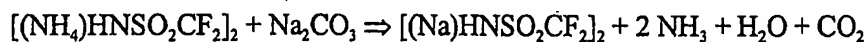
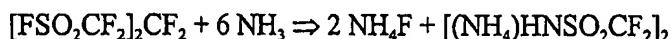
5 sous argon. Après 3 heures, la membrane est extraite du milieu réactionnel, rincée au THF puis traitée par une solution de 500 mg de triméthysilanoate de sodium dans le même solvant. Après 48 heures, la membrane est lavée à l'eau et à l'éthanol, puis transformée en sel d'hydronium par plusieurs immersions successives dans une solution d'acide nitrique 2 M dans l'eau à 60°C. Par RMN du solide haute résolution, on

10 détermine que 32 % des groupements sulfonyles de la membrane sont sous forme de sulfonimide et 78% sous forme de sulfonate. L'augmentation du volume de la membrane en présence d'eau ou de méthanol lors de l'immersion dans ces solvants, y compris à la température d'ébullition, est inférieure à 10%.

15 Exemple 3

Un copolymère de tétrafluoroéthylène et de fluorure perfluorovinyloxyéthane-sulfonyle contenant 35% molaire de monomère sulfoné est calandré à chaud pour former un film de 20 microns d'épaisseur. Le composé $[\text{Na}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{NSO}_2\text{CF}_2)_2\text{CF}_2]$ est préparé à partir du fluorure de l'acide hexafluoro-propane-1,3-disulfonique selon la séquence de

20 réactions suivantes:



10 sections carrées de 10 cm x 10 cm de cette membrane séparées par des treillis de polypropylène, sont immergées dans une cuve en verre et recouvertes d'une solution de 600 mg du dérivé disodique de la sulfamide dans 50 ml de diglyme. Le mélange réactionnel est porté à 125°C pendant 4 heures sous argon. Les membranes sont ensuite
5 immergées dans une solution de 1 g d'hydroxyde de lithium LiOH dans 50 ml de méthanol, et l'hydrolyse des fonctions SO₂F résiduelles en groupements sulfonates est poursuivie à 50°C pendant 4 heures. La membrane réticulée est lavée à l'eau déionisée, et les ions sodium sont échangés par des protons par l'acide nitrique 2M. La membrane est stockée sous air après rinçage à l'eau déionisée.

10

Les composés [FSO₂CF₂]₂O, [FSO₂CF₂CF₂]₂O, et [ClSO₂CF₂CF₂]CF₂ peuvent d'une manière similaire être substitués au fluorure de l'acide hexafluoro-propane-1,3-disulfonique comme précurseurs de l'agent pontant.

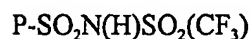
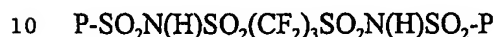
15 Exemple 4

La membrane de 20 µm du copolymère de tétrafluoroéthylène et de fluorure perfluorovinyloxyéthane-sulfonyle de l'exemple 3 est traitée par une solution de 800 mg du dérivé disodique de la sulfamide de l'exemple 3 et 400 mg de triméthylsilanoate de sodium dans 50 ml de diglyme. Le mélange réactionnel est porté à 125°C pendant 4
20 heures sous argon. La membrane est extraite, et lavée à l'eau déionisée et échangée par des protons comme pour l'exemple 3.

Exemple 5

Un copolymère de tétrafluoroéthylène et de fluorure perfluorovinyloxyéthane-sulfonyle à 35% molaire de monomère sulfoné de l'exemple 3 est réticulé d'une manière similaire par immersion dans l'agent pontant $[\text{Na}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{NSO}_2\text{CF}_2)_2\text{CF}_2]$ dans les conditions de l'exemple 3. La membrane ainsi réticulée et contenant des groupements

5 résiduels $-\text{SO}_2\text{F}$ est traitée par 2 g de sel de sodium du dérivé trifluorométhane-sulfonamide de formule $\text{Na}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{NSO}_2\text{CF}_3]$ dans le diglyme à 110°C. La membrane est rincée et les ions sodium sont échangés par des protons par l'acide nitrique 2M. La totalité des fonctions sulfonées de la membrane sont sous forme de groupements sulfonamides pontant ou libres :



dans lesquels P représentant la chaîne polymère.

Exemple 6

15 Un copolymère de tétrafluoroéthylène et de fluorure perfluorovinyloxyéthane-sulfonyle similaire à celui préparé dans l'exemple 3 et contenant 35% de monomère sulfoné, est mélangé à chaud avec du chlorure de sodium en poudre de taille inférieure à 2 microns et à la fraction volumique de 45%, puis est mis sous forme de granulés d'environ 25 microns de diamètre. 5 g de ce copolymère composite sont traités par 2 g de dérivé

20 sodique de l'hexaméthylidisilazane dans 30 ml de diglyme à 125°C pendant 3 heures et les fonctions SO_2F résiduelles sont mises à réagir avec le sel de sodium du dérivé trifluorométhanesulfonamide de formule $\text{Na}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{NSO}_2\text{CF}_3]$ dans le diglyme à 125°. Après lavage à l'eau et élimination du chlorure de sodium agissant comme porophore, i.e., créant

de la porosité après son élimination, le polymère se présente sous forme de granules de grande surface spécifique permettant un accès rapide aux sites ioniques.

Exemple 7

- 5 Le composé $[\text{CF}_3\text{SO}_2\text{C}(\text{MgCl})_2\text{SO}_2\text{CF}_2]_2\text{CF}_2$ est préparé à partir du fluorure de l'acide hexafluoro-propane-1,3-disulfonique selon la séquence de réactions suivantes:

$$[\text{FSO}_2\text{CF}_2]_2\text{CF}_2 + 2\text{CF}_3\text{SO}_2\text{CH}_3 + 4\text{LiH} + 2\text{H}_2 + [\text{CF}_3\text{SO}_2\text{CH}(\text{Li})\text{SO}_2\text{CF}_2]_2\text{CF}_2$$

$$[\text{CF}_3\text{SO}_2\text{CH}(\text{Li})\text{SO}_2\text{CF}_2]_2\text{CF}_2 + 2\text{C}_4\text{H}_9\text{Li} + 4 \text{MgCl}_2 ?$$

$$[\text{CF}_3\text{SO}_2\text{C}(\text{MgCl})_2\text{SO}_2\text{CF}_2]_2\text{CF}_2 + 2\text{C}_4\text{H}_{10} + 2\text{LiCl}$$
- 10 La séquence de réactions se fait dans le même récipient (synthèse "one pot") dans l'éther dibutylique du diéthylène glycol (Ferro, USA). Une membrane de 20 microns d'épaisseur et de 10 cm x 10 cm préparée à partir du copolymère de l'exemple 3 est immergée dans une solution de 200 mg du tétrasel de chloromagnésium de la tétrasulfone dans 30 ml d'éther dibutylique du diéthylène glycol anhydre. La réaction est effectuée sous azote
- 15 désoxygéné à 110°C pendant 6 heures. La membrane est extraite du milieu réactionnel, rincée au THF et l'hydrolyse des groupements SO_2F résiduels est effectuée comme précédemment par le triméthylsilanoate de lithium. La membrane est lavée et échangée par des protons dans les conditions de l'exemple 3. Les composés $[\text{FSO}_2\text{CF}_2]_2\text{O}$, $[\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2]_2\text{O}$, et $[\text{ClSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2]\text{CF}_2$ peuvent d'une manière similaire être substitués
- 20 au fluorure de l'acide hexafluoro-propane-1,3-disulfonique comme précurseurs de l'agent pontant.

Exemple 8

Un polymère de fluorure 4-trifluorovinyl-benzènesulfonyle est préparé par amorçage radicalaire par le peroxyde de benzoyle dans le diméthylformamide. Le polymère est précipité dans l'éther. Une solution à 12% de ce polymère dans la cyclopentanone est épandue à l'aide d'un gabarit et le solvant est séché sous air sec. Le

5 film de polymère obtenu a une épaisseur de 24 microns. 100 cm² de cette membrane sont immergés dans un mélange de 200 mg de sel de sodium de l'hexaméthylsilazane et 100 mg de triméthylsilanoate de sodium dans 10 ml dans d'un mélange o-xylène/diglyme (50:50 v/v). Le milieu réactionnel est maintenu à 80°C pendant 10 heures et les sous-

10 produits de la réaction sont éliminés par lavages successifs dans le THF, le méthanol et l'eau. L'échange des ions lithium par les protons donnent un matériau dont la conductivité est supérieure à 10⁻² Scm⁻¹ à 95% d'humidité relative.

Exemple 9

Le poly(fluorure 4-trifluorovinyl-benzènesulfonyle) de l'exemple 7 est épandu sous forme

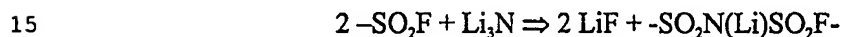
15 de solution sur un support de polypropylène pour former un film de 35 microns d'épaisseur, qui est ensuite découpé en une membrane de 1 mètre x 10 cm de côté. Cette membrane enroulée en spirale avec un treillis d'acier inoxydable en métal déployé permettant l'accès à toute la surface de la membrane. Cet assemblage est placé dans un réacteur de 100 ml auquel sont ajoutés 2 ml d'une solution 0.5 M d'ammoniac dans le

20 dioxanne et 700 mg de DABCO (1,4-diazabicyclo-[2,2,2,]-octane) dans 80 ml de diméthoxyéthane. Le réacteur est fermé et maintenu à 115°C pendant 4 heures sous pression autogène. Après refroidissement et rétablissement de la pression ambiante, la membrane est séparée du milieu réactionnel et l'hydrolyse des groupements SO₂F résiduels est effectuée à l'aide d'une solution de 5 g de soude dans un mélange éthanol-eau

(80:20 v/v). L'échange sous forme protonique se fait dans les mêmes conditions que pour l'exemple 8.

Exemple 10

5 10 g d'un copolymère de tétrafluoroéthylène et de fluorure perfluoro-vinyloxyéthane-sulfonyle contenant 28% molaire de monomère sulfoné obtenu sous forme de latex par polymérisation en émulsion et 300 mg de nitrure de lithium en poudre de taille submicronique sont dispersés à l'aide d'un mélangeur dans 50 ml de Fluorinert FC-75® (3M, USA). La suspension est épandue à l'aide d'un gabarit sur un feuillard
10 d'acier inoxydable de 25 microns d'épaisseur et le solvant est évaporé laissant un film de 30 microns d'épaisseur qui est ensuite recouvert par un autre feuillard d'acier inoxydable. Le polymère fluoré est réticulé par pressage à chaud à 100 Kg.cm² et 150°C pendant 1 heure. La réaction de réticulation ou pontage entre les fonctions -SO₂F se produit selon l'équation suivante:



Après séparation des feuillards, les fonctions SO₂F résiduelles sont hydrolysées par une solution aqueuse d'hydroxyde de lithium, et plusieurs lavages à l'eau permettent d'éliminer le fluorure de lithium, qui est un sous-produit de la réaction de réticulation ou
20 d'hydrolyse des groupements SO₂F. Les membranes sont échangées par des protons par plusieurs immersions successives dans l'acide nitrique 2M à 60°C.

Le même procédé de réticulation peut être appliqué en remplaçant le nitrure de lithium par le carbure d'aluminium (240 mg pour 10 g) pour obtenir des ponts sulfone.

Exemple 11

Une membrane de copolymère de tétrafluoroéthylène et de fluorure perfluoro-vinyloxyéthane-sulfonyle similaire à celle de l'exemple 3 est immergée dans une solution
5 0.5 M d'ammoniaque dans le dioxanne et laissée à réagir pendant 48 heures. Les groupements $-\text{SO}_2\text{F}$ sont transformés en groupements $-\text{SO}_2\text{NH}(\text{NH}_4)$ à partir desquels la sulfonamide est obtenue par traitement par une solution d'acide chlorhydrique et rincée. Le sel de sodium est obtenu par immersion dans une solution à 10% de carbonate de sodium, suivi d'un rincage à l'eau déionisée. Le polymère est séché sous vide et 100 cm²
10 de la membrane sont immergés dans une solution d'hexaméthylsilazane dans l'acétonitrile et portée au reflux pendant 48 heures. Après séparation du milieu réactionnel et séchage, la membrane est placée dans un réacteur contenant 100 ml d'acétonitrile et 300 mg de fluorure de l'acide hexafluoro-propane-1,3-disulfonique $[\text{FSO}_2\text{CF}_2]_2\text{CF}_2$, et le réacteur est fermé et chauffé à 110°C pendant deux heures. Après
15 refroidissement, la membrane est extraite et les groupements $-\text{SO}_2\text{F}$ restant sont hydrolysés par une solution de soude dans le mélange eau-alcool (50:50 v/v) au reflux. Les ions sodium sont échangés par les protons d'une manière similaire aux exemples précédents par l'acide nitrique 2M.

20 Dans une variante, les fonctions sulfonamides $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ sont traités par un excès de dibutyl-magnésium, la membrane est rincée au THF anhydre et mise en contact à température ordinaire dans une solution de $[\text{FSO}_2\text{CF}_2]_2\text{CF}_2$. Dans les deux méthodes, les composés $[\text{FSO}_2\text{CF}_2]_2\text{O}$, $[\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2]_2\text{O}$, et $[\text{ClSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2]\text{CF}_2$ peuvent être substitués au fluorure de l'acide hexafluoro-propane-1,3-disulfonique.

Exemple 12

Une pile à combustible expérimentale est fabriquée à partir d'une membrane préparée selon l'exemple 3. Une dispersion nanométrique de platine sur support de
5 carbone (Degussa, Allemagne) est appliquée de part et d'autre de la membrane par une technique de sérigraphie à partir d'une dispersion du carbone platiné dans une solution colloïdale (5% w/w) de Nafion 117® dans un mélange d'alcools légers (Aldrich). Le système est traité à 130°C pour assurer la cohésion des particules de Nafion®. Les collecteurs de courants sont constitués de plaques de graphite rainuré pour assurer la
10 distribution des gaz. La pile expérimentale est testée avec une alimentation d'hydrogène et d'oxygène à pression ordinaire. La tension en circuit ouvert est de 1.2 V et la courbe courant-tension mesurée sur ce montage indique que 500 mA/cm² sont obtenus à la tension de 0.65 V. Le remplacement du platine de l'électrode négative par un alliage platine-ruthénium 50:50 permet l'utilisation comme combustible de méthanol avec une
15 densité de courant de 150 mA/cm² à la tension de 0.6 V. La perméation du méthanol dans ces conditions est inférieure à 5 µmoles/cm²•s¹.

Exemple 13

Une pile à combustible expérimentale est fabriquée à partir d'une membrane
20 préparée selon l'exemple 9 sous la forme de précurseurs -SO₂F. L'électrode de carbone platiné de l'exemple 11 est appliquée de part et d'autre de la membrane par sérigraphie d'une suspension de ce matériau dans une solution du fluorure de poly(trifluorométhylstyrène sulfonyle) dans le 1,2-dichloroéthane. La réticulation des fonctions -SO₂F du système complet est, d'une manière similaire à celle de l'exemple 7,

effectuée par réaction sur un mélange de dérivé sodique de l'hexaméthylsilazane et de triméthylsilanoate de sodium dans 10 ml dans d'un mélange o-xylène/diglyme (50:50 v/v). Après réticulation, les ions Na^+ de la membrane et du liant des électrodes sont échangés par des protons à l'aide d'acide chlorhydrique concentré et rinçage.

- 5 La pile à combustible expérimentale utilisant cet assemblage a des performances similaires à celles obtenues pour la pile décrite dans l'exemple 12.

Exemple 14

L'électrolyse du chlorure de sodium est effectuée dans une cellule à deux
10 compartiments séparés par une membrane préparée selon l'exemple 3, l'anode étant du type DSA ("dimensionnally stable electrode") et constituée de titane recouvert d'une couche d'oxyde de ruthénium RuO_2 , en contact avec la membrane, la cathode étant en nickel. La chute ohmique pour 2 A/cm^2 est de 0.4V , et la perméation des ions OH^- à travers la membrane est inférieure à $8,5 \mu\text{moles/cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

15

Exemple 15

La membrane préparée selon l'exemple 4 est utilisée pour la préparation d'ozone par électrolyse de l'eau sur une anode de dioxyde de plomb. La cathode est une grille de platine, les deux électrodes étant plaquées sur la membrane dont le coté
20 cathodique est immergé dans l'eau. Le rendement faradique en ozone est de 20% sous 4.5V .

Exemple 16

La résine échangeuse d'ion poreuse préparée à l'exemple 5 est utilisée comme catalyseur de réaction chimique. Sous forme protonique active après déshydratation sous vide, la résine catalyse les réactions de Friedel-Craft, les estérifications, les acétalisations etc. À un mélange équimoléculaire d'anisole et d'anhydride acétique sont ajoutés 3% en poids de la résine sous forme acide. La réaction de formation de la 4-méthoxyacétophénone est complète en 45 minutes à température ordinaire.

L'échange des protons pour les ions de transition et les métaux des terres rares, en particulier La^{+3} et Y^{+3} donne un catalyseur pour les réactions de Friedel-Craft et de cross-aldolisation.

À un mélange équimoléculaire de cyclopentadiène et de vinyl-méthyl cétone (10 mmoles dans 30 cc de dichlorométhane) sont ajoutés 5% en poids de la résine sous forme Y^{+3} séchée sous vide à 60°C. La réaction de formation du composé de condensation de Diels-Alder est complète à 25°C en 30 minutes, le rapport endo/exo étant proche de 90:10.

Dans les deux cas, le catalyseur est éliminé par simple filtration et réutilisable.

Bien que la présente invention ait été décrite à l'aide de mises en oeuvre spécifiques, il est entendu que plusieurs variations et modifications peuvent se greffer aux dites mises en oeuvre, et la présente demande vise à couvrir de telles modifications, usages ou adaptations de la présente invention suivant, en général, les principes de l'invention et incluant toute variation de la présente description qui deviendra connue ou

conventionnelle dans le champ d'activité dans lequel se retrouve la présente invention, et qui peut s'appliquer aux éléments essentiels mentionnés ci-haut, en accord avec la portée des revendications suivantes.

REVENDICATIONS

1. Procédé de réticulation de groupements sulfonyles d'un polymère sulfoné dans lequel au moins une fraction des liaisons de réticulation porte une charge ionique, le procédé comprenant la mise en contact du polymère avec un agent de réticulation permettant la réaction entre 2 groupements sulfonyles provenant de chaînes polymères adjacentes, pour former lesdites liaisons de réticulation.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel les liaisons de réticulation sont du type suivant:

10 $P-SO_2-Y(M^+)-SO_2-P'$; ou

$P-SO_2(M^+)Y-SO_2-(Q-SO_2)_rY(M^+)SO_2-P'$

dans lesquelles

- P et P' sont identiques ou différents et font partie d'une chaîne polymère;

- Y comprend N ou CR dans lequel R comprend H, CN, F, SO_2R^3 , C_{1-20} alkyle substitué

15 ou non-substitué; C_{1-20} aryle substitué ou non-substitué; C_{1-20} alkylène substitué ou non-substitué, dans lesquels le substituant comprend un ou plusieurs halogènes, et dans lesquels la chaîne comprend un ou plusieurs substituants F, SO_2R , aza, oxa, thia ou dioxathia;

- R^3 comprend F, C_{1-20} alkyle substitué ou non-substitué; C_{1-20} aryle substitué ou non-substitué; C_{1-20} alkylène substitué ou non-substitué, dans lesquels le substituant comprend un ou plusieurs halogènes;

- M^+ comprend un cation inorganique ou organique;

- Q comprend un radical divalent C_{1-20} alkyle, C_{1-20} oxaalkyle, C_{1-20} azaalkyle, C_{1-20} thiaalkyle, C_{1-20} aryle ou C_{1-20} alkylaryle, chacun pouvant être optionnellement substitué

par un ou plusieurs halogènes, et dans lesquels la chaîne comprend un ou plusieurs substituants oxa, aza ou thia; et

r est 0 ou 1.

5 3. Procédé selon la revendication 2 dans lequel M^+ comprend le proton, le cation d'un métal, un cation organométallique ou un cation organique optionnellement substitué par un ou plusieurs radicaux organiques comprenant:

- le proton, les radicaux alkyles, alkényles, oxaalkyles, oxaalkényles, azaalkyles, azaalkényles, thiaalkyles, thiaalkényles, dialkylazo, silaalkyles optionnellement hydroly-
10 sables, silaalkényles optionnellement hydrolysables, lesdits radicaux pouvant être linéaires, ramifiés ou cycliques et comprenant de 1 à 18 atomes de carbone;
- les radicaux cycliques ou hétérocycliques aliphatiques de 4 à 26 atomes de carbone comprenant optionnellement au moins une chaîne latérale comprenant un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'azote, l'oxygène ou le soufre;
- 15 - les aryles, arylalkyles, alkylaryles et alkénylaryles de 5 à 26 atomes de carbone comprenant optionnellement un ou plusieurs hétéroatomes dans le noyau aromatique ou dans un substituant.

4. Procédé selon la revendication 3 dans lequel le métal comprend un métal
20 alcalin, un métal alcalino-terreux, une terre rare ou un métal de transition; le cation organométallique comprend un métalloécénium, un arène-métalloécénium, un alkylsilyle, un alkylgermanyle ou un alkylétain, et le cation organique comprend un groupement $R''O^+$ (onium), NR'''^+ (ammonium), $R''C(NHR'')_2^+$ (amidinium), $C(NHR'')_3^+$ (guanidinium), $C_5R''N^+$ (pyridinium), $C_3R''N_2^+$ (imidazolium), $C_2R''N_3^+$ (triazolium),

$C_3R''N_2^+$ (imidazolinium), SR''^+ (sulfonium), PR''^+ (phosphonium), IR''^+ (iodonium), $(C_6R'')_3C^+$ (carbonium), dans lesquels R'' comprend un radical organique tel que défini précédemment, et lorsqu'un cation organique comporte au moins deux radicaux R'' différents de H, ces radicaux peuvent former ensemble un cycle aromatique ou non, englobant éventuellement le centre portant la charge cationique.

5 Procédé selon la revendication 2 dans lequel le radical divalent et le polymère sulfoné sont partiellement ou totalement fluorés.

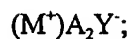
10 6. Procédé selon la revendication 1 dans lequel un groupement labile est lié aux groupements sulfonyles avant d'effectuer la réticulation.

7. Procédé selon la revendication 6 dans lequel le groupement labile comprend F, Cl, Br, un hétérocycle électrophile N-imidazolyl, N-triazolyl, R^2SO_3 , R^2 étant un radical organique optionnellement halogéné, le radical organique comprenant:

- 15 - le proton, les radicaux alkyles, alkényles, oxaalkyles, oxaalkényles, azaalkyles, azaalkényles, thiaalkyles, thiaalkényles, dialkylazo, silaalkyles optionnellement hydrolysables, silaalkényles optionnellement hydrolysables, lesdits radicaux pouvant être linéaires, ramifiés ou cycliques et comprenant de 1 à 18 atomes de carbone;
- 20 - les radicaux cycliques ou hétérocycliques aliphatiques de 4 à 26 atomes de carbone comprenant optionnellement au moins une chaîne latérale comprenant un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'azote, l'oxygène ou le soufre;

- les aryles, arylalkyles, alkylaryles et alkénylaryles de 5 à 26 atomes de carbone comprenant optionnellement un ou plusieurs hétéroatomes dans le noyau aromatique ou dans un substituant.

- 5 8. Procédé selon la revendication 2 dans lequel l'agent de réticulation comprend un organométallique comprenant les organo-lithium, organo-magnésium ou organo-aluminium, ou encore un composé de formule générale:



dans lesquels Y, Q et M sont tels que définis précédemment, et A comprend M, $\text{Si}(\text{R}')_3$, $\text{Ge}(\text{R}')_3$ ou $\text{Sn}(\text{R}')_3$ dans lesquels R' est C_{1-18} alkyle.

9. Procédé selon la revendication 8 dans lequel A comprend un groupement
15 trialkylsilyle.

10. Procédé selon la revendication 8 dans lequel l'agent de réticulation comprend Li_3N ; C_3Al_4 ; $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NLi}$ (ou Na ou K); $\text{NH}_3 + 3 \text{ DABCO}$; $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{C}[(\text{CH}_3)_3\text{Si}][\text{Li}(\text{TMEDA})]_2$; $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2 + 3 \text{ TEA}$; $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{NH}_2 + 4 \text{ TEA}$;
20 $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}](\text{Li})\text{N}]_2\text{SO}_2$; $[(\text{TMEDA})(\text{Mg})\text{N}]_2\text{SO}_2$; CH_3Li ; $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$; NH_2Li (ou Na ou K); $[(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)(\text{Li})\text{NSO}_2]_2\text{CF}_2$; $[\text{Li}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]\text{NSO}_2\text{CF}_2]_2\text{CF}_2$; $[(\text{Li})\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{NSO}_2\text{CF}_2]$; $[\text{Li}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]\text{NSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2]_2\text{O}$; $\text{SO}_2\text{Cl}_2 + 3 \text{ DABCO}$; $\text{SO}_2(\text{imidazole})_2$; $[\text{FSO}_2\text{CF}_2]_2 + 3 \text{ TEA}$; $(\text{ClSO}_2\text{CF}_2)\text{CF}_2 + 3 \text{ DABCO}$ et $(\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{O} + 3 \text{ DABCO}$.

11. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le polymère non réticulé est moulé avant d'être réticulé.

12. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le polymère non réticulé est
5 mélangé mécaniquement avec l'agent de réticulation, pressé et chauffé.

13. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le polymère non réticulé est moulé et mis en contact avec une solution de l'agent de réticulation dans un solvant inerte.

10 14. Procédé selon la revendication 13 dans lequel la densité de réticulation est contrôlée par le temps d'immersion dans le solvant, la température du solvant, ou la concentration d'agent de réticulation dans le solvant.

15 15. Procédé selon la revendication 13 dans laquelle le solvant comprend les hydrocarbures aromatiques, les hydrocarbures et éthers aliphatiques partiellement ou totalement halogénés, le THF, les éthers alkyliques des mono-, di- tri- et tétraéthylène glycols (les glymes), les alkylamides tertiaires incluant le DMF, N-méthylpyrrolidone, tétraméthylurée et ses analogues cycliques, N-alkylimidazoles, tétraalkylsulfamides, et leurs mélanges.

20

16. Procédé selon la revendication 2 dans lequel le polymère non réticulé est moulé et mis en contact avec l'agent de réticulation et un agent ionogène non réticulant pour former les groupements de bout $-\text{SO}_3^-(\text{M}^+)$, ou $-\text{[SO}_2\text{YSO}_2\text{R]}(\text{M}^+)$, R étant un

radical organique tel que défini précédemment, préférablement halogéné, particulièrement perfluoré.

17. Procédé selon la revendication 16 dans lequel le polymère non réticulé est
5 moulé et mis en contact de façon séquentielle ou simultanément avec l'agent de réticulation et l'agent ionogène non réticulant.

18. Procédé selon la revendication 16 dans lequel l'agent ionogène non réticulant
comprend $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}^-(\text{M}^+)$ ou $[(\text{CH}_3)_3\text{SiNSO}_2\text{CR}_f](\text{M}^+)$ dans lequel M^+ est tel que défini
10 précédemment et R_f est un radical alkyle, oxaalkyle, azaalkyle ou thiaalkyle
essentiellement perfluoré de 1 à 12 atomes de carbone.

19. Procédé selon la revendication 1 dans lequel un agent de renforcement est
ajouté au polymère avant la réticulation.

15

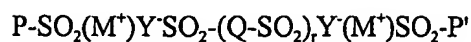
20. Cellule électrochimique dans laquelle une membrane comprenant un polymère
réticulé selon la revendication 1 est utilisée comme électrolyte solide.

21. Cellule selon la revendication 20 comprenant une pile à combustible, un
20 électrolyseur à l'eau, une pile chlore-soude, une pile électrochimique à recouvrement de
sels ou d'acide, ou une pile produisant de l'ozone.

22. Cellule selon la revendication 21 formant un élément d'une pile à combustible dans laquelle M^+ est un proton hydraté et l'électrode positive contient un catalyseur réducteur d'oxygène.

5 23. Polymère sulfoné comprenant une fraction ou la totalité des groupements sulfonyles réticulés, et dans lequel au moins une fraction des liaisons de réticulation porte une charge ionique.

24. Polymère selon la revendication 23 dans lequel les liaisons de réticulation sont
10 du type suivant:



dans lesquelles

- P, P', Y, Q, M^+ et r sont tels que définis dans la revendication 2.

15

25. Polymère selon la revendication 24 dans lequel M^+ comprend le proton, le cation d'un métal, un cation organométallique ou un cation organique optionnellement substitué par un ou plusieurs radicaux organiques comprenant:

- le proton, les radicaux alkyles, alkényles, oxaalkyles, oxaalkényles, azaalkyles,
20 azaalkényles, thiaalkyles, thiaalkényles, dialkylazo, silaalkyles optionnellement hydrolysables, silaalkényles optionnellement hydrolysables, lesdits radicaux pouvant être linéaires, ramifiés ou cycliques et comprenant de 1 à 18 atomes de carbone;

- les radicaux cycliques ou hétérocycliques aliphatiques de 4 à 26 atomes de carbone comprenant optionnellement au moins une chaîne latérale comprenant un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'azote, l'oxygène ou le soufre;
 - les aryles, arylalkyles, alkylaryles et alkénylaryles de 5 à 26 atomes de carbone
- 5 comprenant optionnellement un ou plusieurs hétéroatomes dans le noyau aromatique ou dans un substituant.

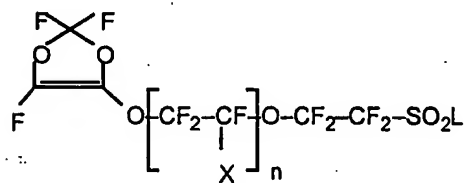
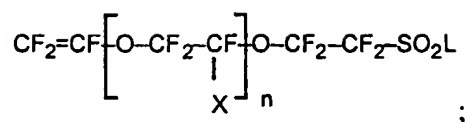
26. Polymère selon la revendication 25 dans lequel le métal comprend un métal alcalin, un métal alcalino-terreux, une terre rare ou un métal de transition; le cation

10 organométallique comprend un métalloécénium, un arène-métalloécénium, un alkylsilyle, un alkylgermanyte ou un alkylétain, et le cation organique comprend un groupement $R''O^+$ (onium), NR''' (ammonium), $R''C(NHR'')_2^+$ (amidinium), $C(NHR'')_3^+$ (guanidinium), $C_5R''N^+$ (pyridinium), $C_3R''N_2^+$ (imidazolium), $C_2R''N_3^+$ (triazolium), $C_3R''N_2^+$ (imidazolinium), SR''' (sulfonium), PR''' (phosphonium), IR''' (iodonium),

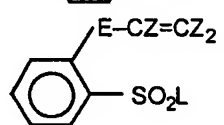
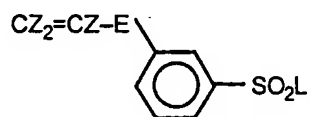
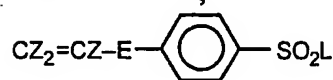
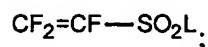
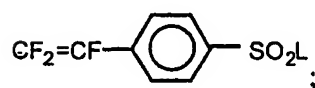
15 $(C_6R'')_3C^+$ (carbonium), dans lesquels R'' est défini comme un radical organique tel que défini précédemment, et lorsqu'un cation organique comporte au moins deux radicaux R'' différents de H, ces radicaux peuvent former ensemble un cycle aromatique ou non, englobant éventuellement le centre portant la charge cationique.

20 27. Polymère selon la revendication 24 dans lequel le radical divalent et le polymère sulfoné sont partiellement ou totalement fluorés.

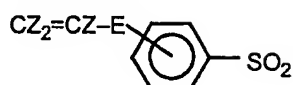
28. Polymère selon la revendication 23 dérivé d'au moins un des monomères suivant:



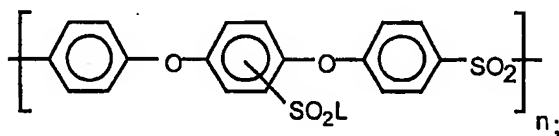
5



denoted as:



or:



10

dans lesquelles

- X est F, Cl ou CF₃;

- n varie entre 0 et 10 inclusivement;

15 - E est absent, O, S, SO₂;

- Z est H ou F; et

- L est un groupement labile.

29. Polymère selon la revendication 23 comprenant en outre un agent de renforcement.

30. Utilisation d'un polymère réticulé selon la revendication 23 dans un procédé
5 d'électrolyse chlore-soude, comme séparateur dans une préparation électrochimique de composés organiques et inorganiques, comme séparateur entre une phase aqueuse et une phase organique, ou comme catalyseur pour les additions Diels-Alder, les réactions Friedel-Craft, les condensations aldol, la polymérisation cationique, les estérifications, et la formation d'acétals.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/CA 99/00078

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08F8/44 C08G81/00 C08G85/00 C08J5/22		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08F C08G C08J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 92 17423 A (EXXON RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY) 15 October 1992 see claims 1-15	1-30
Y	WO 97 09373 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 13 March 1997 see page 3, line 22 - page 4, line 34 see page 6, line 22 - line 35; claims 1-24	1-30
Y	FR 2 749 311 A (DEUTSCHE FORSCHUNGSANSTALT FÜR LUFT UND RAUMFAHRT) 5 December 1997 see page 5, line 19 - page 7, line 13; claims 1-8	1-30
Y	WO 95 15351 A (NORTH WEST WATER GROUP PLC) 8 June 1995 see claims 1-38	1-30
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 17 May 1999		Date of mailing of the international search report 27/05/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Permentier, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/CA 99/00078

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96 38754 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 5 December 1996 see claims 1-10 ----	1
A	EP 0 064 838 A (DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 17 November 1982 see page 6, line 8 - page 8; claims 1-18 ----	1
A	EP 0 275 991 A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.) 27 July 1988 see claims 1-18 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/CA 99/00078

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9217423 A	15-10-1992	US 5256181 A EP 0576469 A NO 933439 A	26-10-1993 05-01-1994 26-11-1993
WO 9709373 A	13-03-1997	US 5746954 A CA 2231142 A CN 1199409 A EP 0874873 A NO 981006 A	05-05-1998 13-03-1997 18-11-1998 04-11-1998 06-05-1998
FR 2749311 A	05-12-1997	DE 19622337 C	12-03-1998
WO 9515351 A	08-06-1995	AT 165380 T AU 683516 B AU 1116395 A CA 2177965 A DE 69409828 D EP 0731820 A JP 9505849 T US 5693740 A	15-05-1998 13-11-1997 19-06-1995 08-06-1995 28-05-1998 18-09-1996 10-06-1997 02-12-1997
WO 9638754 A	05-12-1996	US 5609943 A EP 0829031 A	11-03-1997 18-03-1998
EP 64838 A	17-11-1982	AU 8310982 A BR 8202397 A JP 57185995 A ZA 8202934 A	04-11-1982 12-04-1983 16-11-1982 28-12-1983
EP 275991 A	27-07-1988	JP 63179963 A JP 2570721 B JP 63205357 A JP 63218761 A US 4929665 A	23-07-1988 16-01-1997 24-08-1988 12-09-1988 29-05-1990

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De l'Office International No

PCT/CA 99/00078

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 6 C08F8/44 C08G81/00 C08G85/00 C08J5/22		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6 C08F C08G C08J		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 92 17423 A (EXXON RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY) 15 octobre 1992 voir revendications 1-15 ---	1-30
Y	WO 97 09373 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 13 mars 1997 voir page 3, ligne 22 - page 4, ligne 34 voir page 6, ligne 22 - ligne 35; revendications 1-24 ---	1-30
Y	FR 2 749 311 A (DEUTSCHE FORSCHUNGSANSTALT FÜR LUFT UND RAUMFAHRT) 5 décembre 1997 voir page 5, ligne 19 - page 7, ligne 13; revendications 1-8 ---	1-30
Y	WO 95 15351 A (NORTH WEST WATER GROUP PLC) 8 juin 1995 voir revendications 1-38 ---	1-30
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 17 mai 1999		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 27/05/1999
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tél. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Permentier, W

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den e Internationale No
PCT/CA 99/00078

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 96 38754 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 5 décembre 1996 voir revendications 1-10 ---	1
A	EP 0 064 838 A (DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 17 novembre 1982 voir page 6, ligne 8 - page 8; revendications 1-18 ---	1
A	EP 0 275 991 A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.) 27 juillet 1988 voir revendications 1-18 -----	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Der le Internationale No

PCT/CA 99/00078

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9217423 A	15-10-1992	US 5256181 A EP 0576469 A NO 933439 A	26-10-1993 05-01-1994 26-11-1993
WO 9709373 A	13-03-1997	US 5746954 A CA 2231142 A CN 1199409 A EP 0874873 A NO 981006 A	05-05-1998 13-03-1997 18-11-1998 04-11-1998 06-05-1998
FR 2749311 A	05-12-1997	DE 19622337 C	12-03-1998
WO 9515351 A	08-06-1995	AT 165380 T AU 683516 B AU 1116395 A CA 2177965 A DE 69409828 D EP 0731820 A JP 9505849 T US 5693740 A	15-05-1998 13-11-1997 19-06-1995 08-06-1995 28-05-1998 18-09-1996 10-06-1997 02-12-1997
WO 9638754 A	05-12-1996	US 5609943 A EP 0829031 A	11-03-1997 18-03-1998
EP 64838 A	17-11-1982	AU 8310982 A BR 8202397 A JP 57185995 A ZA 8202934 A	04-11-1982 12-04-1983 16-11-1982 28-12-1983
EP 275991 A	27-07-1988	JP 63179963 A JP 2570721 B JP 63205357 A JP 63218761 A US 4929665 A	23-07-1988 16-01-1997 24-08-1988 12-09-1988 29-05-1990